以上のように本法による定量値は重量法による定量値と比較的によく一致した。この場合 Ca, Mg の沈澱に Na 塩が附着していると Ca 554 m μ の測定値に正の誤差を与えるから沈澱は十分に洗浄する必要がある。

重量法による分析には不純物除去後少くとも 8~10 時間を要するが本法によれば約 1.5 時間で十分であり、迅速分析法として優れていると考える。

III 総括

1. Ca 554 m μ , Mg 371 m μ の輝線を用いて Ca, Mg の同時定量を試みた。
2. Ca 554 m μ はかなり鋭敏であるが, Mg 371 m μ は Ca に比較して幾分感度が鈍い様である。但し実験の後期に試みた Photo-multiplier を併用すれば, この欠点を補うことが出来た。
3. 共存元素の影響を調べたところ, かなりの影響があるので常法による前処理によってこれらの不純物を除去必要がある。
4. Ca と Mg が共存している場合の相互の影響を検討し, 共存のままでそれぞれを定量する方法を示した。
5. Ca と Mg を $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ として同時に沈

澱せしめ, 母液と分離した。

6. 各種試料中の Ca, Mg を測定した結果, 重量法による分析値とはほぼ一致した。

終りに本報告の発表を許可された所長馬田勇氏に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) Orvill N. Hinsvark, Harold M. Sell: *Anal. Chem.*, **25**, 320 (1953).
- 2) D. F. Kuemmel, H. L. Karl: *Anal. Chem.*, **26**, 386 (1954).
- 3) Cpaemel L. Baker, Leon H. Johnson: *Anal. Chem.*, **26**, 464 (1954).
- 4) P. Close, W. E. Smith: *Anal. Chem.*, **25**, 1022 (1953).
- 5) C. D. Hodgman: *Handbook of Chem. and Physics* (1939).
- 6) J. W. Mellor: *A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. III, IV.

(東京大学工学部*) (昭和 30 年 4 月 25 日受理)

金属チタニウム中の窒素定量用ケールダール水蒸気蒸溜装置

宗宮 尚行・桃木 弘三**・河島 磯志

An Apparatus for Estimation of Nitrogen in Titanium Metal by Kjeldahl Steam Distillation Method

TAKAYUKI SOMIYA, KOZO MOMOKI and ISOSHI KAWASHIMA

(Faculty of Engineering, University of Tokyo and Yokohama National University)

Estimation of nitrogen is one of the most important factor in the determination of the quality of titanium metal. Improvements have been made on kjeldahl steam distillation apparatus by the authors and established an industrial analytical method of rapid distillation within 10 minutes in all cases, its manipulation is simple and its accuracy was $\pm 0.0002\%$ when the nitrogen content of sponge titanium was 0.03%, or $\pm 0.0004\%$ when the sample contained 0.003% nitrogen.

(Received April 25, 1955)

金属チタニウムの品位を判定する工業分析法として不純物の窒素を定量することが最も重要な問題の 1 つとなっているが, これはチタニウムが窒素と極めて結合し易くて金属としての硬度等の性質に及ぼす影響が大きいのである。この窒素の定量にはケールダール法が極めて優秀な効果を発揮して簡単且正確に行うことが出来る。

しかしケールダール法も主として迅速という点から最近では専ら水蒸気蒸溜を行うようになり, すでに鉄鋼分析に採用されているが, 金属チタニウムの工業分析に応用するには実用的な面で多少改良しなければならない点を認めたので, 全く新しい観点に立って水蒸気蒸溜装置を試作し検討を加えた結果, 取扱い易さの点でも或は正確, 迅速なる点においても極めて満足すべき装置を完成し, これによって金属チタニウム中の窒素定量法を確立する

* 東京都文京区本富士町 ** 横浜国立大学工学部

ことが出来た。

1. 水蒸気蒸溜装置

ケールダール法に水蒸気蒸溜を応用すれば蒸溜は極めて迅速になるので, 試料の分解は別の容器で行う方が, 工場等で多数の試料を取扱う場合には, 殊に能率の点からいって有利である。また試料の分解には従来の鉄鋼に関する学振法¹⁾の装置で充分であったのでこれをそのまま使用することとし, 蒸溜装置のみを検討した。

水蒸気蒸溜装置は第 1 図に示す如く, 水蒸気発生フラスコ (e), 逆流用トラップ (f), 蒸溜フラスコ (g), コンデンサー (h), および漏斗 (k), 球室トラップ (i₁, i₂, i₃) の部分から成り, 全て特殊硬質硝子で造った。本装置の特徴としては次の諸点をあげることが出来る。

(1) 接合部 (j₁, j₂, j₃) に球面接手を利用したこと…従来装置においては, この部分にいずれもソケット

コックの穴の径

A コック……4 乃至それ以上 B コック……12
球面接手の径

j_1 ……30 (中空) j_2, j_4 ……(ムク)

第1図 ケルダール水蒸気蒸溜装置 単位 m/m

式接手を用いておったので、セットしにくく、この部分の破損が極めて多くて支障を来す状態であったので、これらを凡て球面接手に代えた結果、極めてセットし易く、多少無理がかかっても破損することは殆んどなく、また定量的にも満足すべきものとなることが出来た。

(2) 全体の寸法を検討し、正確さを落さないで出来る限り場所をとらぬようにし、しかも実験し易いように定めたこと……工業分析法として殊に工場内で多数の試料を扱うためには、精度を落すことなくこれらの装置が出来る丈取扱い易いことが要求されるのはもちろんである。例えば床に立った儘で漏斗 (k) の上から洗瓶で注ぐことの出来るためには従来の装置に較べ相当に寸法を切詰める必要があった。従ってコンデンサーは蛇管の太く短いものを用い、蒸溜フラスコの頸部を短くした。なお横の方も水蒸気発生フラスコ、逆流用トラップ、蒸溜フラスコ、コンデンサーが一直線上に並ぶようにし、互に妨害しないで各部を扱えるように定めた。

次に各部について述べる。

i) 水蒸気発生フラスコ (e)

内容 2 l の三ツ口フラスコを利用し投入ヒーターによってボイラーとした。三ツ口は図の如くそれぞれ、補給水用、ヒーター用水蒸気用とし、補給水用にはコック (A) 附漏斗、ヒーター用には導線を支えるキャップを磨合せとし、水蒸気用にはコック (B) をつけ先端に球面接手

(j_1) の雌型をつける。ヒーターには 1 KW のニクロム線を短く切ったガラス保護管をつけて投込み、導線には太さ約 1 mm の銅線を長いガラス保護管を附しシリコンゴムを使用してキャップで支えた。なおヒーターには適当なトランスを附して電圧を調節しなくても 100 V 電源に直接接続した本装置では大凡 6~7 分で 100 cc を溜出することが出来、電源電圧が変っても定量値に影響する処はなかったが、蒸溜終了後コック (B) を閉じ (A) を開いて蒸溜水を補給しボイラーを加温したまま保つには、適当なトランスをつけた方が便利である。

ii) 逆流用トラップ (f)

蒸溜終了後ボイラーのヒーターを絶ち、或はヒーターは加熱したままコック (B) を閉じれば減圧となり、蒸溜フラスコ中の液は導管を伝って逆流する。従って蒸溜フラスコとボイラーの間にトラップを置いて蒸溜廃液を逆流せしめこれを抜取るようにすれば、装置をセットしたまま蒸溜フラスコを空にすることが出来、更に漏斗 (k) またはコンデンサー (h) の下の口から蒸溜水を吸引せしめれば蒸溜フラスコを洗浄することも出来て、極めて便利である。この為の逆流用トラップとしては、蒸溜廃液が約 400 cc となるので 500 cc の丸底フラスコの底に廃液抜取の為のガラス小管をつけ、これにゴム管並びにピンチコックを備えたものを図の如くして用いた。なお中央の導管は逆流にサイフォンの効果を持たせる為充分長くし、先端を 45° に切り、また先端の近くに小穴を開けて水蒸気と凝縮水滴との通路を別けるようにした。

iii) 蒸溜フラスコ (g) および球室トラップ (i_1, i_2, i_3)

蒸溜時の全液量は約 300~400 cc となるが、チタニウムの水酸化物は極めて嵩張り突沸し易く、また泡立ち易い危険がある。この危険を避け乍ら、前述のように寸法を切詰め、しかも蒸溜の迅速性を失わないように種々検討の結果決定したものである。

すなわち蒸溜フラスコの大きさは 500 cc では無理であったので 750 cc とし、その頸部を短くし、一方球室トラップには外径 60 mm のものを 3 コ備えた。また蒸溜フラスコへ入る水蒸気導管の先端には扁平なふくらみをもたせ、これに渦流式の小穴 5 コを開けて突沸を避けた。なおこの部分に出来る丈フラスコの底部に接するようにして逆流の際廃液が残らないようにした。

蒸溜速度は 750 cc の蒸溜フラスコで試料 2~5 g、蒸溜時の全液量約 300 cc から約 100 cc を溜出させるのに大体 6~7 分かかったが、500 cc の同一の長さのフラスコ (従って頸部は 750 cc のものより多少長くなる) で同一液量を蒸溜した場合に、予期に反して凡そ 1 分程度遅くなる傾向が見られたが、これは蒸発面積の差によるものと思われる。

iv) コンデンサー (h)

蒸溜速度が早くしかも寸法を短くしなければならなかったため蛇管コンデンサーを使用し、これを図の如く径 50 mm、長さ 250 mm と定めた、蛇管の長さは約 1.5~

1.8 mm であって、これを 13~15 回に捲けば傾斜も凝縮液が完全に流下するのに充分であった。しかしこの蛇管の部分は時々注意してクロム酸混液で洗浄しないと汚れて水滴が残ることがあるから要心しなければならない。

なお冷却を完全にするには冷却水の出入口を通常のものより太く 10~15 mm 位にする必要があった。またこれに伴って特に湿気の高い時にはコンデンサーの外側に生じた露が流下する危険があったので、図の如きガラスの漏斗状のものをゴム栓でとめてこの受器とした。

v) 球面接手 (j_1, j_2, j_4)

球面接手も真空用から次第に蒸溜の方面にも使われるようになって来たが、水蒸気蒸溜のように相当の圧力がかかり、しかもケールダール法の如き精密定量用に応用する場合には、特別入念に製作されたものを使用する必要があった。使用に当っては j_1, j_2, j_4 の各部分とも上部に雄型、下部に雌型が出来るようにして出来る丈垂直部分に用い、 j_1 は中空、 j_2, j_4 にはムクのものを必要とした。これらの接手はグリース類を一切用いず、蒸溜水で濡らしてからセットし、フラスコやコンデンサーをとめてから金属製の挟みで押えれば充分であった。

2. 実験結果

本法の水蒸気蒸溜装置を使用してスポンジ・チタニウム中の窒素を定量した結果を次に示す。

(実験操作) スポンジ・チタニウム試料 2~5 g を (1 + 1) HCl 80 cc, 46 % HF 2~5 cc で、学振法分解装置を使用して加熱分解する。一方蒸溜フラスコ中に 50 % NaOH 75 cc を入れ、N/100 H_2SO_4 20 cc を入れた受器三角フラスコをコンデンサーの先端が液中に入るようにしてをく。漏斗 (k) より分解液を注ぎ、水蒸気を通じて水蒸気蒸溜を行い、約 100 cc 溜出させて蒸溜を終る。受器三角フラスコを取出し、これにメチルレッドとメチレンブルーの混合指示薬約 10 滴を加え、N/100 NaOH で滴定して窒素量を定める。なお N/100 NaOH はスルファミン酸を標準試薬とし、ブロムチモールブルーを指示薬として窒素気流中で標定した。

以上の如く操作して標準塩化アンモニウム溶液および 2~3 のスポンジチタニウム中の窒素を定量した結果は第 1 表の通りであった。

第 1 表 NH_4Cl およびスポンジ・チタニウム中の窒素定量結果

試料	採取量	窒素定量値	偏差
NH ₄ Cl	(Nとして) 0.492 mg	0.493mg	0.000mg
	〃	0.495	+0.002
	〃	0.492	-0.001
	平均	0.493	
<hr/>			
スポンジ・チタニウム No. 1	5 g	0.0372%	0.0000%
	3	0.0373	+0.0001
	2	0.0373	+0.0001
	〃	0.0372	0.0000
	〃	0.0370	-0.0002
	平均	0.0372	
<hr/>			
スポンジ・チタニウム No. 2	5 g	0.0033%	+0.0003%
	〃	0.0031	+0.0001
	〃	0.0029	-0.0001
	〃	0.0026	-0.0004
	2	0.0030	0.0000
	平均	0.0030	
<hr/>			
スポンジ・チタニウム No. 3	2 g	0.0107%	
	〃	0.0105	

上に示されたように、本法の装置の精度は極めて優秀であって、金属チタニウム中の窒素の定量用として満足すべきものであると思われる。

3. 総括

金属チタニウム中の窒素定量用ケールダール水蒸気蒸溜装置について研究し、工業分析用蒸溜装置を確立することが出来た。すなわち蒸溜は迅速ですべて 10 分以内に終了し、取扱いも簡便で、精度は窒素含有量 0.04 % のスポンジ・チタニウムで ± 0.0002 %, また 0.003 % のもので ± 0.0004 % 程度の範囲で一致した値が得られた。終に本研究は鈹工業技術特別研究補助金で行ったもので、研究について種々御協力下されたチタニウム懇話会およびチタニウム特別技術委員会分析会委員の諸氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 学振 19 小委報告 III; 鉄鋼化学分析全書 (下)